

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L9/00 C08L7/00. C08K3/04 C08K3/36 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 38 04 908 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 25 August 1988 (1988-08-25) cited in the application claims 1-9	1-9
A	EP 1 179 560 A (CONTINENTAL AG) 13 February 2002 (2002-02-13) paragraph '0015!; claims 1-3,10; tables 1-3	1-9
A	EP 0 708 137 A (UNIROYAL ENGLEBERT GMBH) 24 April 1996 (1996-04-24) claims 1,9,13,22	1-9

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2005

Date of mailing of the international search report

11/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sperry, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052743

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3804908	A	25-08-1988	JP 63202636 A	22-08-1988
			DE 3804908 A1	25-08-1988
			US 4840988 A	20-06-1989
<hr/>				
EP 1179560	A	13-02-2002	EP 1179560 A1	13-02-2002
			AT 236215 T	15-04-2003
			CA 2353664 A1	24-01-2002
			DE 50001624 D1	08-05-2003
			DK 1179560 T3	28-07-2003
			ES 2195825 T3	16-12-2003
			JP 2002088192 A	27-03-2002
			PT 1179560 T	29-08-2003
			US 2002045697 A1	18-04-2002
<hr/>				
EP 0708137	A	24-04-1996	DE 4437645 A1	25-04-1996
			AT 178337 T	15-04-1999
			DE 59505494 D1	06-05-1999
			EP 0708137 A1	24-04-1996
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052743

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L9/00 C08L7/00 C08K3/04 C08K3/36 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K B60C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 38 04 908 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 25. August 1988 (1988-08-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9	1-9
A	EP 1 179 560 A (CONTINENTAL AG) 13. Februar 2002 (2002-02-13) Absatz '0015!; Ansprüche 1-3,10; Tabellen 1-3	1-9
A	EP 0 708 137 A (UNIROYAL ENGLEBERT GMBH) 24. April 1996 (1996-04-24) Ansprüche 1,9,13,22	1-9

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sperry, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052743

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3804908	A	25-08-1988	JP 63202636 A	22-08-1988
			DE 3804908 A1	25-08-1988
			US 4840988 A	20-06-1989
<hr/>				
EP 1179560	A	13-02-2002	EP 1179560 A1	13-02-2002
			AT 236215 T	15-04-2003
			CA 2353664 A1	24-01-2002
			DE 50001624 D1	08-05-2003
			DK 1179560 T3	28-07-2003
			ES 2195825 T3	16-12-2003
			JP 2002088192 A	27-03-2002
			PT 1179560 T	29-08-2003
			US 2002045697 A1	18-04-2002
<hr/>				
EP 0708137	A	24-04-1996	DE 4437645 A1	25-04-1996
			AT 178337 T	15-04-1999
			DE 59505494 D1	06-05-1999
			EP 0708137 A1	24-04-1996
<hr/>				

Continental Aktiengesellschaft**Beschreibung****5 Kautschukmischung und Reifen**

Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Laufstreifen von Reifen, enthaltend zumindest einen Dienkautschuk, zumindest einen polaren Füllstoff und Ruß. Die Erfindung betrifft ferner einen Reifen, dessen mit der
10 Fahrbahn in Berührung kommender Teil des Laufstreifens zumindest zum Teil aus der mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung besteht.

Da die Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens, in einem großen Umfang von der Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens abhängig sind,
15 werden besonders hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung gestellt. Durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz des Füllstoffes Ruß durch Kieselsäure in Kautschukmischungen wurden die Fahreigenschaften in den vergangenen Jahren insgesamt auf ein höheres Niveau gebracht. Die bekannten Zielkonflikte der sich gegensätzlich verhaltenden Reifeneigenschaften bestehen allerdings
20 auch bei kieselsäurehaltigen Laufstreifenmischungen weiterhin. So zieht eine Verbesserung des Nassgriffs und des Trockenbremsens weiterhin in der Regel eine Verschlechterung des Rollwiderstandes, der Wintereigenschaften und des Abriebverhaltens nach sich.

25 Um diese Zielkonflikte zu lösen, sind schon vielfältige Ansätze verfolgt worden. So hat man beispielsweise unterschiedlichste, auch modifizierte Polymere, Harze, Weichmacher und hochdisperse Füllstoffe für Kautschukmischungen eingesetzt und man hat versucht, die Vulkanisateigenschaften durch Modifikation der Mischungsherstellung zu beeinflussen.

30

Aus der EP-A-1 052 270 sind z. B. Laufstreifenmischungen bekannt, die für einen guten Griff auf Eis unter anderem ein flüssiges Polymer, z. B. Polybutadien, enthalten. Aus der

DE 38 04 908 A1 sind ebenfalls Laufstreifenmischungen bekannt, die für gute Wintereigenschaften flüssiges Polybutadien enthalten. Flüssiges Polybutadien mit hohem Vinylgehalt wird auch in der EP-A-1 035 164 für Reifenlaufstreifen als Ersatz für herkömmliche Weichmacheröle vorgeschlagen. Die Verwendung von flüssigem Polybutadien in herkömmlichen Mischungen wirkt sich allerdings sehr negativ auf das Trockenbremsen von Reifen aus.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Kautschukmischungen für Laufstreifen von Reifen bereitzustellen, die bei den Reifen ein gutes Abriebverhalten, guten Nassgriff und eine gute Traktion auf Eis und Schnee bei gleichzeitig gutem Trockenbremsen bewirken. Für diese Eigenschaften soll ein besonders hohes Gesamtniveau erzielt werden.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die Kautschukmischung

- zumindest einen Dienkautschuk,
- flüssiges Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 1500 - 10000 g/mol und einem Vinylgehalt von 15 - 50 %,
- zumindest einen polaren Füllstoff,
- zumindest einen Hochstrukturruß mit einer Iodadsorptionszahl von 115 – 200 g/kg und einer DBP-Zahl von 125 – 160 mL/100 g und
- zumindest ein Glycerid und/oder ein Faktis enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die spezielle Kombination von flüssigem Polybutadien mit Hochstrukturruß und Glycerid und/oder Faktis in füllstoffhaltigen Dienkautschukmischungen der Nachteil der Verschlechterung des Trockenbremsens, der üblicherweise durch die Zudosierung von flüssigem Polybutadien in der Mischungen auftritt, vollständig kompensiert wird. Die anderen genannten Reifeneigenschaften bleiben dabei auf hohem Niveau.

Die schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthält zumindest einen Dienkautschuk, wobei in Sinne der Anmeldung flüssiges Polybutadien nicht zu den Dienkautschuken

gezählt werden soll. Zu den Dienkautschuken zählen alle Kautschuke mit einer ungesättigten Kohlenstoffkette, die sich zumindest teilweise von konjugierten Dienen ableiten. Besonders bevorzugt ist, wenn der Dienkautschuk oder die Dienkautschuke ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk (NR),
5 synthetischem Polyisopren (IR), Polybutadien (BR) und Styrol-Butadien-Copolymer (SBR). Diese Dienelastomere lassen sich gut zu der erfindungsgemäßen Kautschukmischung verarbeiten und ergeben in den vulkanisierten Reifen gute Reifeneigenschaften.

- 10 Die Kautschukmischung kann als Dienkautschuk Polyisopren (IR, NR) enthalten. Dabei kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Gew.-%. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von
15 fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Zum anderen handelt es sich bei Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer 99 Gew.-%.

- Enthält die Kautschukmischung als Dienkautschuk Polybutadien (BR), kann es sich dabei
20 sowohl um cis-1,4- als auch um Vinyl-Polybutadien (40-90 Gew.-% Vinyl-Anteil) handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 Gew.-%, welches z. B. durch Lösungspolymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren vom Typ der seltenen Erden hergestellt werden kann.

- 25 Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer kann es sich um lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (S-SBR) mit einem Styrolgehalt, bezogen auf das Polymer, von ca. 10 bis 45 Gew.-% und einem Vinylgehalt (Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien, bezogen auf das gesamte Polymer) von 10 bis 70 Gew.-% handeln, welches zum Beispiel unter Verwendung von Lithiumalkylen in organischem Lösungsmittel hergestellt werden kann.
30 Die S-SBR können auch gekoppelt und endgruppenmodifiziert sein. Es können aber auch emulsionspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (E-SBR) sowie Mischungen aus

E-SBR und S-SBR eingesetzt werden. Der Styrolgehalt des E-SBR beträgt ca. 15 bis 50 Gew.-% und es können die aus dem Stand der Technik bekannten Typen, die durch Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in wässriger Emulsion erhalten wurden, verwendet werden.

5

Zusätzlich zu den genannten Dienkautschuken kann die Mischung aber auch noch andere Kautschuktypen, wie z. B. Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), enthalten.

- 10 Die Kautschukmischung enthält flüssiges Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 1500 - 10000 g/mol und einem Vinylgehalt von 15 - 50 %. Bevorzugt wird flüssiges Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 2000 - 5000 g/mol und einem Vinylgehalt von 20 - 35 %, z. B. Ricon[®] 130, Ricon Resins Inc., USA, eingesetzt. Mit derartigem flüssigem Polybutadien wird ein besonders gutes Abriebverhalten bei guten
- 15 Wintereigenschaften erzielt. Das flüssige Polybutadien wirkt gleichzeitig viskositätssenkend, so dass die Menge an anderen Weichmachern reduziert werden kann.

- Das flüssige Polybutadien wird vorzugsweise in Mengen von 10 – 50 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt in Mengen von 15 – 30 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile des
- 20 bzw. der Dienkautschuk(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, eingesetzt, um eine optimale Wirkung hinsichtlich aller Reifeneigenschaften bei angemessenem Preis zu erzielen.

- 25 Die Kautschukmischung enthält zumindest einen polaren Füllstoff. Als polare Füllstoffe können alle dem Fachmann bekannten Füllstoffe, wie Aluminiumhydroxid und Schichtsilikate, verwendet werden. Bevorzugt wird als polarer Füllstoff jedoch Kieselsäure eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von Kieselsäure zu Hochstrukturruß in der Mischung 10:1 bis 1:2 beträgt. Die Kieselsäure kann in Mengen von 20 – 110
- 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise in Mengen von 70 – 90 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile des bzw. der Dienkautschuk(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, eingesetzt werden. Bei den Kieselsäuren kann es sich um die dem Fachmann bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte

- 5 Kieselsäure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN 66131 und 66132) von 35 bis 350 m²/g, vorzugsweise von 145 bis 270 m²/g und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 350 m²/g, vorzugsweise von 120 bis 285 m²/g, aufweist. Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate.
- 10 Außerdem können sich Vorteile in der Mischungsverarbeitung durch eine Verringerung der Mischzeit bei gleichbleibenden Produkteigenschaften ergeben, die zu einer verbesserten Produktivität führen. Als Kieselsäuren können somit z. B. sowohl jene des Typs VN3 (Handelsname) der Firma Degussa als auch hoch dispergierte Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z. B. Ultrasil 7000 der Firma Degussa), zum Einsatz kommen.

15

- Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Anbindung des polaren Füllstoffes, insbesondere der Kieselsäure, an den Dienkautschuk können Silan-Kupplungsagenzien in Kautschukmischungen eingesetzt werden. Die Silan-Kupplungsagenzien reagieren mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäure oder anderen polaren Gruppen während
- 20 des Mischens des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe des Füllstoffes zum Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung). Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsagenzien verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsagenzien sind bifunktionelle Organosilane,
- 25 die am Siliciumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit den Doppelbindungen des Polymers eingehen kann. Bei der letztgenannten Gruppe kann es sich z. B. um die folgenden chemischen Gruppen handeln: -SCN-, -SH-, -NH₂ oder -S_x- (mit x = 2-8). So
- 30 können als Silan-Kupplungsagenzien z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2

bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid oder auch Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen Gehalten an den verschiedenen Sulfiden, verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S der
5 Firma Degussa) zugesetzt werden. Auch geblockte Mercaptosilane, wie sie z. B. aus der WO 99/09036 bekannt sind, können als Silan-Kupplungsagens eingesetzt werden.

Die Silan-Kupplungsagenzien werden in Mengen von 0,2 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff,
10 insbesondere Kieselsäure, eingesetzt, da dann eine optimale Anbindung des Füllstoffes an den oder die Kautschuke erfolgen kann.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält zumindest einen Hochstrukturruß mit einer Iodadsorptionszahl (gemäß ASTM D 1510) von 115 – 200 g/kg und einer DBP-Zahl
15 (gemäß ASTM D 2414) von 125 - 160 mL/100 g. Es kann z. B. ein Ruß des Typs HV 3396, Columbian Chemicals Company, USA eingesetzt werden.

Der Mischung werden bevorzugt 10 – 70 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 10 – 20 Gewichtsteile Hochstrukturruß pro 100 Gewichtsteile des bzw. der Dienkautschuk(e),
20 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, zudosiert, um ein besonders gutes Trockenbremsverhalten bei Reifen zu erreichen.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält ferner zumindest ein Glycerid (Ester
25 des Glycerins) und/oder ein Faktis. Diese Substanzen wirken als Weichmacher und können übliche Weichmacher in der Mischung ganz oder teilweise ersetzen. Als Glyceride können natürliche Triglyceride pflanzlichen oder tierischen Ursprungs verwendet werden, die umweltfreundlich sind. Faktisse sind Umsetzungsprodukte bzw. Vernetzungsprodukte ungesättigter tierischer, pflanzlicher oder synthetischer Öle (z. B. Rapsöl oder Rizinusöl)
30 mit Schwefel, Schwefelwasserstoff, Dischwefelchlorid, Siliciumtetrachlorid oder

Diisocyanat. Für weitere Einzelheiten sei beispielhaft auf J. Schnetger, Lexikon der Kautschuk-Technik, Hüthig Buch Verlag, 2. Aufl., Heidelberg, 1991 verwiesen.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung weist die Mischung als Glycerid preiswertes und gut verarbeitbares Rapsöl in einer Menge von 5 – 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des bzw. der Dienkautschuk(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, auf.

- 10 Eine bevorzugt eingesetzte Mischung für ein besonders hohes Niveau der Reifeneigenschaften „Abrieb“, „Trocken- und Nassbremsen“ und „Traktion auf Eis und Schnee“ enthält
- 10 – 80 Gewichtsteile Naturkautschuk,
 - 0 – 70 Gewichtsteile Polybutadien,
 - 15 - 0 – 80 Gewichtsteile lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer,
 - 10 – 50 Gewichtsteile flüssiges Polybutadien,
 - 20 – 110 Gewichtsteile Kieselsäure,
 - 10 – 70 Gewichtsteile Hochstrukturruß und
 - 5 – 20 Gewichtsteile Rapsöl enthält,
 - 20 wobei sich die Gewichtsteile von Naturkautschuk, Polybutadien und lösungspolymerisiertem Styrol-Butadien-Copolymer zu 100 addieren.

- Die Kautschukmischung kann außer den genannten Substanzen noch andere Zusatzstoffe, z. B. Füllstoffe, wie beispielsweise Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, 25 Titandioxid oder Kautschukgele, und weitere Weichmacher, wie z. B. aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher (z. B. MES (mild extraction solvate) oder TDAE (treated distillate aromatic extract)), aufweisen.

- Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in 30 üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N-Isopropyl-N'-

phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ) und andere Substanzen, wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind, Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure), Wachse, Harze und Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD).

Die Vulkanisation wird in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefelspendern durchgeführt, wobei einige Schwefelspender zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Schwefel oder Schwefelspender werden im letzten Mischungsschritt in den vom Fachmann gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 4 phr, Schwefel bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 2,5 phr) der Kautschukmischung zugesetzt.

Des Weiteren kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS), Guanidinbeschleuniger wie z. B. N,N'-Diphenylguanidin (DPG), Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzoyldithiocarbamat, Disulfide. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

Je nach verwendeter Menge an flüssigem Polybutadien kann es angebracht sein, die Menge des Vulkanisationssystems aus Schwefel und vulkanisationsbeeinflussender Substanz anzupassen, da das flüssige Polybutadien z. T. irreversibel in die Matrix eingebunden wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt auf herkömmliche Art und Weise, wobei zunächst in der Regel eine Grundmischung, die sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Stoffe) enthält, in ein oder mehreren Mischstufen hergestellt wird und im Anschluss durch

Zugabe des Vulkanisationssystems die Fertigmischung erzeugt wird. Anschließend wird die Mischung weiterverarbeitet, z. B. durch einen Extrusionsvorgang, und in die entsprechende Form gebracht. Bevorzugt wird die Mischung in die Form eines Laufstreifens gebracht. Ein so erzeugter Laufstreifenmischungsrohling wird bei der Herstellung des Reifenrohlings, insbesondere Fahrzeugluftreifenrohlings, wie bekannt, 5 aufgelegt. Der Laufstreifen kann aber auch auf einen Reifenrohling, der bereits alle Reifenteile bis auf den Laufstreifen enthält, in Form eines schmalen Kautschukmischungstreifens aufgewickelt werden. Nach der Vulkanisation des Fahrzeugreifens weist der Reifen ein gutes Abriebverhalten, guten Nassgriff und eine gute 10 Traktion auf Eis und Schnee bei gleichzeitig gutem Trockenbremsen auf. Es ist bei den Reifen unerheblich, ob der gesamte Laufstreifen aus einer einzigen Mischung hergestellt worden ist oder z. B. einen Cap- und Base-Aufbau aufweist, denn wichtig ist, dass zumindest die mit der Fahrbahn in Berührung kommende Fläche aus der erfindungsgemäßen Kautschukmischung hergestellt worden ist.

15 Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst sind, näher erläutert werden.

Die Vergleichsmischungen sind mit V gekennzeichnet, die erfindungsgemäße Mischung ist 20 mit E gekennzeichnet. Die Mischungen 1 bis 6 unterscheiden sich nur in Art und Menge der folgenden Substanzen: flüssiges Polybutadien, Ruß, Weichmacheröl und Rapsöl. In den Mischungen mit flüssigem Polybutadien wurde die Menge an weichmachenden Ölen im Vergleich zu den Mischungen 1 und 2 gesenkt, da bereits das flüssige Polybutadien viskositätssenkend wirkt.

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	1(V)	2(V)	3(V)	4(V)	5(V)	6(E)
Naturkautschuk	Gew.-teile	30	30	30	30	30	30
BR ^a	Gew.-teile	40	40	40	40	40	40
S-SBR ^b	Gew.-teile	30	30	30	30	30	30
Flüss. Polybutadien ^c	Gew.-teile	-	-	20	20	20	20
Ruß N339	Gew.-teile	14	-	14	-	14	-
Ruß HV3396	Gew.-teile	-	14	-	14	-	14
Kieselsäure ^d	Gew.-teile	87	87	87	87	87	87
Weichmacheröl	Gew.-teile	42	42	22	22	12	12
Rapsöl	Gew.-teile	-	-	-	-	10	10
Alterungsschutzmittel	Gew.-teile	6	6	6	6	6	6
Zinkoxid	Gew.-teile	5	5	5	5	5	5
Stearinsäure	Gew.-teile	2	2	2	2	2	2
Verarbeitungshilfsmittel	Gew.-teile	5	5	5	5	5	5
Silan-Kupplungsagens	Gew.-teile	6	6	6	6	6	6
Beschleuniger	Gew.-teile	4	4	4	4	4	4
Schwefel	Gew.-teile	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

^a High-cis Polybutadien

^b lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, VSL-5025, Bayer AG, Deutschland

5 ^c Molekulargewicht: 2500 g/mol, Vinylgehalt: 20-35 %, Ricon[®] 130, Ricon Resins Inc, USA

^d Silika VN 3, Degussa, Deutschland

10 Die Mischungsherstellung erfolgte unter üblichen Bedingungen in zwei Stufen in einem Labortangentialmischer. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch optimale Vulkanisation unter Druck bei 160 °C hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die

Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften bestimmt, die in der Tabelle 2 aufgelistet sind. Für die Tests an Prüfkörpern wurden folgende Testverfahren angewandt:

- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Reißdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- 5 • Spannungswerte bei 100, 200 und 300 % Dehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Bruchenergiedichte bestimmt im Zugversuch nach DIN 53 504, wobei die Bruchenergiedichte die bis zum Bruch erforderliche Arbeit, bezogen auf das Volumen der Probe, ist
- 10 • Shore-A-Härte bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 505
- Rückprallelastizität bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 512

Tabelle 2

Eigenschaften	Einheit	1(V)	2(V)	3(V)	4(V)	5(V)	6(E)
Zugfestigkeit bei RT	MPa	13,9	13,7	14,1	13,9	14,7	13,5
Reißdehnung bei RT	%	615	670	682	571	590	593
Spannungswert 100 %	MPa	1,55	1,40	1,47	1,42	1,78	1,68
Spannungswert 200 %	MPa	3,57	3,08	3,34	3,10	4,08	3,78
Spannungswert 300 %	MPa	6,22	5,45	6,11	5,60	7,01	6,47
Bruchenergiedichte	J/cm ³	35,3	37,9	39,4	32,8	36,2	33,5
Shore-A-Härte bei RT	Shore A	60,1	61,4	59,1	60,9	58,5	60,3
Shore-A-Härte bei 70 °C	Shore A	56,1	57,3	54,4	57,0	54,1	56,1
Rückprallelastizität bei RT	%	32,1	30,4	32,7	30,7	32,3	31,2
Rückprallelastizität bei 70 °C	%	44,4	41,5	41,5	43,7	42,9	42,7

- 15 Ferner wurden Fahrzeugluftreifen der Dimension 205/55 R16 mit einer Laufstreifencap aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Mischungen hergestellt und mit den Reifen Versuche zum Nassbremsen auf Asphalt und Beton sowie zum Trockenbremsen als auch zum Bremsen auf Schnee und Eis durchgeführt. Ferner wurde der Abrieb gemessen. Die

Reifeneigenschaften des Reifens mit der Mischung 1 wurden gleich 100 gesetzt, Werte größer als 100 bedeuten eine Verbesserung in der entsprechenden Eigenschaft (rating). Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 dargestellt.

5

Tabelle 3

Eigenschaften aus Reifenversuch	1(V)	2(V)	3(V)	4(V)	5(V)	6(E)
Nassbremsen mit ABS auf Asphalt	100	102	99	100	101	101
Nassbremsen mit ABS auf Beton	100	100	98	99	98	101
Trockenbremsen	100	100	95	101	94	102
Eisbremsen (Halle)	100	96	100	94	102	102
Schneetraktion	100	95	99	96	101	101
Abrieb	100	105	110	123	109	124

10

Der Tabelle 3 kann man entnehmen, dass erst durch die spezielle Kombination von flüssigem Polybutadien mit Hochstrukturruß und Rapsöl in einer kieselsäurehaltigen Dienkautschukmischung Reifen erhalten werden können, die sich durch gutes Bremsverhalten auf nasser, trockener, eisiger und schneeiger Fahrbahn bei besonders geringem Abrieb, d. h. bei einem sehr guten Abriebverhalten, auszeichnen. Obwohl die Mischung 6 flüssiges Polybutadien enthält, zeigt sie nicht die Verschlechterung des Trockenbremsens, wie sie beispielsweise in Mischung 5 sichtbar wird. Insbesondere das gute Verhalten beim Trockenbremsen und in den Wintereigenschaften war ausgehend von den Einzeleffekten der verschiedenen Substanzen nicht zu erwarten.

15

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Laufstreifen von Reifen, enthaltend
 - 5 - zumindest einen Dienkautschuk,
 - flüssiges Polybutadien mit einem Molekulargewicht von 1500 - 10000 g/mol und einem Vinylgehalt von 15 - 50 %,
 - zumindest einen polaren Füllstoff,
 - zumindest einen Hochstrukturruß mit einer Iodadsorptionszahl von 115 – 200 g/kg
 - 10 und einer DBP-Zahl von 125 – 160 mL/100 g und
 - zumindest ein Glycerid und/oder ein Faktis.
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der bzw. die Dienkautschuk(e) ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk,
15 synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer.
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Polybutadien ein Molekulargewicht von 2000 - 5000 g/mol und einen Vinylgehalt von 20 - 35 % aufweist.
20
4. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 – 50 Gewichtsteile flüssiges Polybutadien pro 100 Gewichtsteile des bzw. der Dienkautschuk(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-
25 Copolymer, enthält.
5. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als polaren Füllstoff Kieselsäure enthält und das Gewichtsverhältnis von Kieselsäure zu Hochstrukturruß in der Mischung 10:1 bis 1:2
30 beträgt.

6. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 – 70 Gewichtsteile Hochstrukturruß pro 100 Gewichtsteile des bzw. der Dienkautschuk(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, enthält.
7. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Glycerid Rapsöl in einer Menge von 5 – 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des bzw. der Dienkautschuk(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer, enthält.
8. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- 10 – 80 Gewichtsteile Naturkautschuk,
 - 0 – 70 Gewichtsteile Polybutadien,
 - 0 – 80 Gewichtsteile lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer,
 - 10 – 50 Gewichtsteile flüssiges Polybutadien,
 - 20 – 110 Gewichtsteile Kieselsäure,
 - 10 – 70 Gewichtsteile Hochstrukturruß und
 - 5 – 20 Gewichtsteile Rapsöl enthält,
- wobei sich die Gewichtsteile von Naturkautschuk, Polybutadien und lösungspolymerisiertem Styrol-Butadien-Copolymer zu 100 addieren.
9. Reifen, dessen mit der Fahrbahn in Berührung kommender Teil des Laufstreifens zumindest zum Teil aus einer mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8 besteht.